

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-199077

(P2000-199077A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C 22/56		C 2 3 C 22/56	
22/57		22/57	
22/58		22/58	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-291967	(71) 出願人	000229597 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(22) 出願日	平成11年10月14日 (1999. 10. 14)	(72) 発明者	中田 和也 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-307665	(72) 発明者	川口 元哉 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内
(32) 優先日	平成10年10月28日 (1998. 10. 28)	(74) 代理人	100077528 弁理士 村井 卓雄
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 金属表面処理用組成物及び表面処理液ならびに表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 アルミニウム (合金)、マグネシウム (合金)、亜鉛 (合金) などの金属表面に優れた耐食性と塗膜密着性を付与することが可能な、ノンクロメートタイプの金属表面処理用組成物を提供する。

【解決手段】 $Al(C_3H_7O_2)_3$ 、 $V(C_3H_7O_2)_3$ 、 $V(O(C_3H_7O_2)_2)_3$ 、 $Zn(C_3H_7O_2)_2$ 及び $Zr(C_3H_7O_2)_4$ から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属アセチルアセトネートと、水溶性無機チタン化合物及び水溶性無機ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を1:5000~5000:1の重量比で含有することを特徴とする金属表面処理用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Al(C_2H_5O_2)_3$ 、 $V(C_2H_5O_2)_3$ 、 $VO(C_2H_5O_2)_2$ 、 $Zn(C_2H_5O_2)_2$ 及び $Zr(C_2H_5O_2)_4$ から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属アセチルアセトネートと、水溶性無機チタン化合物及び水溶性無機ジルコニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を1:5000~5000:1の重量比で含有することを特徴とする金属表面処理用組成物。

【請求項2】 $Al(C_2H_5O_2)_3$ 、 $V(C_2H_5O_2)_3$ 、 $VO(C_2H_5O_2)_2$ 、 $Zn(C_2H_5O_2)_2$ 及び $Zr(C_2H_5O_2)_4$ から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属アセチルアセトネートを0.01~50g/Lと、水溶性無機チタン化合物及び水溶性無機ジルコニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を0.01~50g/L含有し、且つ2.0~7.0のpHを有することを特徴とする金属表面処理液。

【請求項3】 請求項2記載の金属表面処理液と、アルミニウムもしくはその合金、マグネシウムもしくはその合金、あるいは亜鉛もしくはその合金とを接触させることにより皮膜重量が5~2000mg/m²の有機-無機複合化成皮膜を形成することを特徴とする金属の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム、マグネシウム合金、亜鉛めっき鋼板のような各種金属の表面に優れた耐食性と塗膜密着性を付与するための新規な金属表面処理用組成物及び表面処理液、ならびに表面処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、アルミニウムまたはアルミニウム合金材料用表面処理液は、クロメートタイプとノンクロメートタイプとに大別できる。クロメートタイプの処理液の代表的なものとしては、クロム酸クロメート化成処理液とりん酸クロメート化成処理液が挙げられる。

【0003】 まず、クロム酸クロメート化成処理液について説明する。クロム酸クロメート化成処理液は1950年頃に実用化され、現在も自動車用熱交換器、アルミホイール、建築材料、航空機材料の表面処理に広く使用されている。このクロム酸クロメート化成処理液は、クロム酸と反応促進剤としてのフッ化物を主成分として含有するもので、金属材料表面上に若干の6価クロムを含有する化成皮膜を形成する。

【0004】 また、りん酸クロメート化成処理液は米国特許第2438877号に開示された発明によるもので、クロム酸、りん酸及びフッ化水素酸を主成分として含有し、金属材料表面上に水和したりん酸クロムを主成分とする化成皮膜を形成する。この化成皮膜中には6価クロムが含有されていないことから、飲料缶のボディー

材及び蓋材の塗装下地処理などに現在広く使用されている。このようなクロメートタイプの表面処理液により形成された化成皮膜は優れた耐食性と塗膜密着性を有するものの、有害な6価クロムを処理液中に含有しているもので、環境上の問題から6価クロムを全く含有しない処理液の使用が望まれている。

【0005】 クロムを含有しないノンクロメートタイプの表面処理液の代表的な発明としては、特開昭52-131937号公報に開示の処理液が挙げられる。この表面処理液はジルコニウムまたはチタンあるいはこれらの混合物と、ホスフェート及びフッ化物とを含有し、且つpHが約1.5~4.0の酸性の水性コーティング溶液である。この表面処理液を用いて金属材料表面を処理すると、金属表面上にジルコニウムあるいはチタンの酸化物を主成分とする化成皮膜が形成される。このノンクロメートタイプの表面処理液は、6価クロムを含有しないという利点を有しており、現在アルミニウムDI缶の表面処理等に広く用いられているが、形成された皮膜の耐食性がクロメート皮膜よりも劣るという欠点がある。

【0006】 ノンクロメートタイプ処理液としてはさらに以下の特許公報に開示されたものが挙げられる。例えば、特開昭57-41376号公報に開示の処理方法は、アルミニウム、マグネシウム及びその合金の表面に、チタン塩またはジルコニウム塩の1種または2種以上とイミダゾール誘導体の1種または2種以上と、硝酸、過酸化水素、過マンガン酸カリウム等の酸化剤とを含有する水溶液を用いて表面処理するものであり、この処理液により形成された皮膜の耐食性は15年前には十分であったが、現在では到底満足とは言えない。また、特開昭56-136978号公報には、バナジウム化合物と、チタニウム塩、ジルコニウム塩及び亜鉛塩の群から選定された少なくとも1種の化合物とを含む水溶液より成ることを特徴とする化成処理液が開示されている。しかし、この処理液により形成された化成皮膜では、長期間の耐食性試験を実施した場合、クロメート皮膜と同等以上の耐食性を期待することはできない。

【0007】 以上のように、前記従来のノンクロメートタイプの表面処理液を用いた場合、とくに形成された化成皮膜の耐食性に課題が残る。このようなことから、特に優れた耐食性が要求されるアルミニウム合金製熱交換器、アルミニウム系金属材料のコイル及びシート材等の表面処理ラインにおいて、現状ではノンクロメートタイプの表面処理液はほとんど使用されていないのである。

【0008】 従って、現在のところ処理液中に6価クロムを含有せず、廃水処理性に優れ、しかも耐食性及び塗膜密着性に優れた化成皮膜の形成が可能な、アルミニウムまたはアルミニウム合金材料用表面処理液は確立できていないのである。

【0009】 次に、マグネシウムまたはマグネシウム合金用の表面処理液及び表面処理方法について説明する。

マグネシウムまたはマグネシウム合金材料用の表面処理方法としては、JIS-H-8651やMIL-M-3171などに代表されるクロメート処理が実用化されている。このようなクロメートタイプの表面処理液により形成された化成皮膜は優れた耐食性と塗膜密着性を有するものの、非常に有害な6価クロムを処理液中に含有しているため、環境上の問題から6価クロムを全く含有しない処理液の使用が望まれている。

【0010】クロムを含有しないノンクロメートタイプの表面処理液の代表的な発明としては、特公平3-6994号に開示の方法が挙げられる。この処理方法はりん酸塩処理後に珪酸塩処理を施し、さらにその上にシリコーン処理を施すものであるが、りん酸塩処理単独皮膜ではマグネシウムまたはマグネシウム合金材料表面の塗装下地処理方法として、耐食性及び塗膜密着性のレベルが低いという問題点がある。さらに、この処理方法では多段処理工程を必要とし、処理温度が高く、処理時間が長いなどの欠点がある。りん酸塩を用いる表面処理方法としては、りん酸亜鉛系、りん酸鉄系、りん酸カルシウム系、りん酸ジルコニウム系などの処理液を用いる方法が知られているが、これらの方法では実用上十分な耐食性を付与することが困難である。例えば、JIS-H-8651の7種にはりん酸マンガン処理が示されているが、この処理液はクロムを含有するものであり、処理温度が80~90℃と高く、処理時間も30~60分とかなり長いので、実用的に不満足なものである。

【0011】ノンクロメートタイプの技術としては、以下の公報が挙げられる。特開平9-228062号公報には金属アルコキシド、金属アセチルアセトネート、金属カルボキシレートから選ばれる少なくとも1種の有機金属化合物と、酸、アルカリ、その塩類、または水酸基、カルボキシル基、アミノ基のいずれかを有する有機化合物から選ばれる少なくとも1種の皮膜形成助剤または皮膜形成安定剤を含む水溶液を、温度0~50℃でマグネシウム材料に適用する表面処理方法が開示されている。しかし、この処理液により形成された化成皮膜では、長期間の耐食性試験を実施した場合、クロメート皮膜と同等以上の耐食性を期待することはできない。

【0012】以上のように、前記マグネシウムまたはマグネシウム合金用に従来提案されているノンクロメートタイプの表面処理液を用いた場合、形成された化成皮膜の耐食性や処理温度が高い、処理時間が長い、処理濃度が高い、耐食性が低いなどの実用上の処理条件に課題が残る。このようなことから、優れた耐食性や塗膜密着性が要求されるマグネシウム合金製の自動車材料、航空機材料、電子機器材料及び通信機器材料などの表面処理ラインにおいて、現状ではノンクロメートタイプの表面処理液はほとんど使用されていないのである。従って、現在のところ処理液中に6価クロムを含有せず、作業性に優れ、しかも耐食性及び塗膜密着性に優れる化成皮膜の

形成が可能な、マグネシウムまたはマグネシウム合金材料用表面処理液は確立できていないのである。

【0013】次に、亜鉛めっき材料の表面処理について説明する。亜鉛めっき材料用の処理方法としては、クロメート処理やりん酸亜鉛処理が一般的である。クロメート処理では優れた皮膜性能は得られるが、処理液中に有害なクロムを含有しており、作業上及び廃棄上の問題となっている。また、りん酸亜鉛処理においては十分な耐食性が得られない場合がある。

【0014】亜鉛めっき材料のノンクロメートタイプの技術としては、以下の公報で提案された方法が挙げられる。特開平1-104783号公報にはSi、Ti、Zr、Al、W、Ce、Sn、Yのアルコキシドもしくはアセチルアセトネート塩の1種または2種以上を含有するアルコール溶液を亜鉛、アルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板に塗布して200~500℃に加熱し、溶液中に含まれる金属の酸化物皮膜を鋼板表面に形成することを特徴とする表面処理鋼板の製造方法が開示されている。しかし、この製造方法では引火性のあるアルコールを使用しなければならず、さらに皮膜形成の際にかなり高い温度が必要となるため、作業環境上及びエネルギーコスト上問題がある。

【0015】このようなことから、亜鉛めっき材料の表面処理についてもアルミニウム系材料やマグネシウム系材料の場合と同様に、処理液中に有害なクロムを含有せず、作業性に優れ、しかも耐食性及び塗膜密着性に優れた化成皮膜の形成が可能な表面処理液は確立できていないのである。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の抱える上記問題点を解決するためのものであり、具体的には金属表面に優れた耐食性と塗膜密着性を付与することが可能な金属表面処理用組成物及び表面処理液ならびに表面処理方法を提供することを目的とするものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術の抱える前記問題点を解決するための手段について鋭意検討を行った。その結果、特定量のAl(C₂H₅O₂)₃、V(C₂H₅O₂)₃、VO(C₂H₅O₂)₂、Zn(C₂H₅O₂)₂及びZr(C₂H₅O₂)₂から選ばれる少なくとも1種の金属アセチルアセトネートと、水溶性無機チタン化合物及び水溶性無機ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を特定比率で含有する表面処理組成物、及びこの組成物を用いた表面処理液を用いることで、金属表面に優れた耐食性と塗膜密着性を有する化成皮膜を形成し得ることを新たに見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】即ち、本発明の金属表面処理用組成物は、Al(C₂H₅O₂)₃、V(C₂H₅O₂)₃、VO(C₂H

$\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 及び $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属アセチルアセトネートと、水溶性無機チタン化合物及び水溶性無機ジルコニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を1:5000~5000:1の重量比で含有することを特徴とするものである。また、本発明の表面処理液は、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 、 $\text{V}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 、 $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 及び $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ から選ばれた少なくとも1種の金属アセチルアセトネートを0.01~50g/Lと、水溶性無機チタン化合物及び水溶性無機ジルコニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を0.01~50g/L含有し、且つ2.0~7.0のpHを有することを特徴とするものである。さらに、本発明の表面処理方法は、前記金属表面処理液と、アルミニウムもしくはその合金、マグネシウムもしくはその合金、あるいは亜鉛もしくはその合金と接触させることにより皮膜重量が5~2000mg/m²の有機-無機複合皮膜を形成することを特徴とする金属の表面処理方法である。次に、本発明の構成について詳細に説明する。

【0019】本発明の表面処理組成物は、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 、 $\text{V}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 、 $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 及び $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ から成る群から選ばれた少なくとも1種の金属アセチルアセトネートと、水溶性無機チタン化合物及び水溶性無機ジルコニウム化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物を必須成分として含有するものである。本発明においては、特定の金属アセチルアセトネートとチタンの無機化合物、特定の金属アセチルアセトネートとジルコニウムの無機化合物、あるいは特定の金属アセチルアセトネートとチタンとジルコニウムの無機化合物のように、金属アセチルアセトネートとチタン及びまたはジルコニウムの無機化合物から成る有機-無機複合皮膜を形成させることが最も重要であり、これによって、特に形成された化成皮膜の耐食性が向上すると考えられる。本発明の表面処理組成物の必須成分である金属アセチルアセトネートとしては、 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 、 $\text{V}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 、 $\text{VO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ 及び $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ から成る群から選ばれた少なくとも1種である。

【0020】本発明の表面処理組成物の必須成分である水溶性無機チタン化合物または水溶性無機ジルコニウム化合物としては、チタンまたはジルコニウムの硫酸塩、オキシ硫酸塩、硝酸塩、りん酸塩、塩化物、アンモニウム塩及びフッ化物等から選ばれる1種または2種以上を使用することができ、水溶性の無機化合物であればその種類に特に限定はない。これらの水溶性無機チタン化合物及び水溶性無機ジルコニウム化合物は被処理金属表面にTi、Zrの酸化物、りん酸塩あるいはフッ化物などの状態で析出し、さらに同時に析出した金属アセチルアセトネートとの間で形成される有機-無機複合皮膜の骨

格部分となる。そして、このTi、Zrの存在により、皮膜の腐食環境に対するバリア性(遮蔽力)が向上し、その結果、金属アセチルアセトネートを単独で使用する場合よりも耐食性及び塗膜密着性に優れた皮膜の形成が可能となる。

【0021】前記金属アセチルアセトネートと水溶性無機化合物の配合比率は、1:5000~5000:1にする必要がある。好ましくは1:100~400:1であり、より好ましくは1:50~100:1、更に好ましいのは1:10~10:1である。この重量比が1:5000未満であると、形成された有機-無機複合皮膜の耐食性が劣る。逆に5000:1を超えると、有機-無機複合皮膜が形成され難くなる。

【0022】次に、本発明の金属表面処理液は、基本的に前記表面処理組成物と水を用いたものである。まず、金属アセチルアセトネートの処理液中の含有量は0.01~50g/Lの範囲が好ましく、より好ましくは0.1~20g/Lの範囲である。金属アセチルアセトネートの含有量が0.01g/L未満でも化成皮膜は形成されるが、耐食性及び塗膜密着性が劣るので好ましくない。また、50g/Lを超えても良好な化成皮膜は形成されるが、その効果は飽和し処理液のコストが高くなり経済的に無駄である。また、水溶性無機チタン化合物及び水溶性無機ジルコニウム化合物の含有量は0.01~50g/Lの範囲が好ましく、より好ましくは0.05~10g/Lの範囲である。含有量が0.01g/L未満でも化成皮膜は形成されるが、耐食性が劣るので好ましくない。また、50g/Lを超えても良好な化成皮膜は形成されるが、その効果は飽和しコストが高くなり経済的に無駄である。

【0023】本発明の表面処理液のpHは、2.0~7.0の範囲に調整されなければならない。より好ましくは、pH3.0~6.0の範囲である。pHが2.0未満では、金属材料表面に対するエッチング過剰に起因する外観ムラを生じたり、金属アセチルアセトネートが金属表面に析出しにくいため好ましくない。また、pHが7.0を超えると、耐食性に優れた化成皮膜の形成が困難であったり、処理液中に含有されている金属イオンが沈澱物を生成し易くなるため液の安定性に問題を生じる場合があるので、好ましくない。本発明の表面処理液のpHを2.0~7.0の範囲に調整する際には、必要に応じて硝酸、硫酸、りん酸、フッ化水素酸及びケイフッ化水素酸などの酸、並びに水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化アンモニウムなどのアルカリを使用することができる。

【0024】なお、本発明の表面処理に際して、被処理金属材料からアルミニウム、マグネシウム、亜鉛などの金属イオンが表面処理液中に溶出することにより処理液の安定性が著しく低下することがあるので、この場合にはこれらの金属イオンをキレートするために、封鎖剤と

してグルコン酸、ヘプトグルコン酸、蔞酸、酒石酸、有機ホスホン酸及びエチレンジアミンテトラ酢酸などの有機酸またはこれらのアルカリ金属塩を処理液に添加してもよい。

【0025】また、本発明においては化成皮膜の形成を促進させるために、過酸化水素、タングステン酸及びそれらの塩、モリブデン酸及びそれらの塩、過マンガン酸及びそれらの塩、並びにtert-Butyl hydroperoxide($(CH_3)_3C-O-OH$)等の水溶性有機過酸化物などの酸化剤を併用してもよい。

【0026】上記方法により形成される有機-無機複合化成皮膜の皮膜重量は、5～2000mg/m²の範囲が好ましく、より好ましくは50～500mg/m²の範囲である。皮膜重量が5mg/m²未満では、耐食性及び塗膜密着性が不十分になることがあり、好ましくない。また、皮膜重量が2000mg/m²を超えても耐食性は優れるが、その効果は飽和しコストが高くなり経済的に無駄である。なお、皮膜重量が2000mg/m²を超えると塗膜密着性が低下する傾向があり、また皮膜の外観にムラが目立ち、これらの点からも好ましくない。

【0027】また、化成皮膜の構成成分の一つであるアルミニウム、バナジウム、亜鉛、ジルコニウム、チタンの金属成分については、その結合状態、酸化状態、高分子化状態など、皮膜中での存在形態については特に限定はない。

【0028】次に、本発明の表面処理液と、アルミニウムもしくはその合金、マグネシウムもしくはその合金、あるいは亜鉛もしくはその合金と接触させることにより、耐食性及び塗膜密着性に優れた化成皮膜を形成することができる。以下、各種金属材料を表面処理する方法について説明する。

【0029】本発明の表面処理液は、好ましい例として次に示す工程で適用される。

①表面清浄：脱脂（酸系、中性系、アルカリ系、溶剤系のいずれの洗浄剤でもよい）

②水洗

③本発明処理液による表面処理

④水洗

⑤脱イオン水洗

⑥乾燥

【0030】また、本発明の表面処理液については温度10～80℃、時間1～600秒の条件下で金属材料の表面に接触させることが好ましい。この接触温度が10℃未満では、処理液と金属表面との反応性が不十分であり良好な化成皮膜が形成されず、また、それが80℃を超えると化成皮膜は形成されるが、エネルギーコストが高くなり経済的に無駄である。また、処理時間が1秒未満では十分に反応せず、耐食性に優れた化成皮膜は形成されない。一方、時間が600秒を超えても、得られる

化成皮膜の耐食性及び塗膜密着性の向上は認められない。なお、本発明において表面処理液との接触方式は、浸漬法、スプレー法のいずれでもよい。

【0031】本発明の表面処理組成物及び表面処理液が適用されるアルミニウムまたはアルミニウム合金材料は、純アルミニウム及びアルミニウム合金よりなる金属を包含し、アルミニウム合金は、例えばAl-Cu、Al-Mn、Al-Si、Al-Mg、Al-Mg-Si、Al-Zn-Mgなどの多様な成分系の合金、ならびにAlもしくはAl合金めっきを施した金属材料（アルミニウムめっき鋼板など）を包含する。また、マグネシウムまたはマグネシウム合金材料は、純マグネシウム及びマグネシウム合金よりなる金属を包含し、マグネシウム合金は、例えばMg-Al-Zn、Mg-Zn及びMg-Al-Zn-Mnなどの多様な成分系の合金を包含する。さらに、亜鉛または亜鉛合金は、特にZnめっきを施した金属材料であり、熔融亜鉛めっき鋼板、合金化熔融亜鉛めっき鋼板、Al-Zn合金めっき鋼板（商品名：ガルファン、ガルバリウム）、電気亜鉛めっき鋼板及び合金電気亜鉛めっき鋼板などを包含する。なお、前記アルミニウム及びアルミニウム合金材料、マグネシウム及びマグネシウム合金材料、亜鉛及び亜鉛合金材料には、その形状、寸法などに制限はなく、例えば板材及び各種成形品などを包含する。また、これらの材料の表面は所定の金属が少なくとも一部に存在しておればよく、例えば圧延もしくはめっきのまま、あるいは更にショットブラスト、酸もしくはアルカリによる粗面化、活性化などの処理を施した状態であってもよい。

【0032】

【実施例】以下に、実施例を比較例とともに挙げ、本発明の表面処理組成物及び表面処理液ならびに表面処理方法の効果をより具体的に説明する。

【0033】実施例1～5及び比較例1～4

【供試材】被表面処理アルミニウム合金材料としては、Al-Mn系合金板（JIS3004）を使用した（寸法：150mm×70mm、板厚0.2mm）。被表面処理マグネシウム合金材料としては、JIS H2222に規定されるマグネシウム合金AZ91Dのダイカスト板を使用した（寸法：150mm×100mm、板厚1mm）。被表面処理亜鉛めっき材料としては、合金化熔融亜鉛めっき鋼板を使用した（寸法：150mm×70mm、板厚0.8mm）。

【0034】【処理条件】次の工程①→②→③→④→⑤の順序で処理を行い、表面処理板を作製した。

①脱脂（43℃、2分、浸漬法）

市販のアルカリ性脱脂剤（登録商標：ファインクリーナーL4460A；2%とファインクリーナーL4460B；1.2%の混合水溶液、いずれも日本パーカライジング株式会社製）を用いた。

②水洗（常温、30秒、スプレー法）

③表面処理（浸漬法）

図1（表5）及び図2（表6）に示される組成の表面処理液及び処理条件で表面処理を行った。実施例1～5及び比較例1～4の表面処理液に用いた物質を表1～3に示す。なお、表2及び表3の処理液組成の欄に示した各物質の重量は、純分として換算した値である。また、比較例5～9の表面処理条件については以下に示す。 *

* ④水洗（常温、30秒、スプレー法）

⑤脱イオン水洗（常温、30秒、スプレー法）

⑥加熱乾燥（80℃、3分、熱風オープン）

【0035】

【表1】実施例1～5及び比較例1～4の表面処理液に用いた金属アセチルアセネート

符号	供 給 源
a	アルミニウムアセチルアセネート $Al(C_2H_3O_2)_3$
b	バナジウムアセチルアセネート $V(C_2H_3O_2)_3$
c	バナジールアセチルアセネート $(C_2H_3O_2)_3$
d	亜鉛アセチルアセネート $Zn(C_2H_3O_2)_2$
e	ジルコニウムアセチルアセネート $Zr(C_2H_3O_2)_4$

【0036】

※用いた水溶性チタン化合物

【表2】実施例1～5及び比較例1～4の表面処理液に※

符号	供 給 源
A	40%チタンフッ化水素酸 H_2TiF_6
B	24%硫酸チタン $Ti(SO_4)_2$

【0037】

★用いた水溶性ジルコニウム化合物

【表3】実施例1～5及び比較例1～4の表面処理液に★

符号	供 給 源
ア	20%ジルコニウムフッ化水素酸 H_2ZrF_6
イ	ジルコニウムフッ化アンモニウム $(NH_4)_2ZrF_6$

【0038】

30☆用いたpH調整剤

【表4】実施例1～5及び比較例1～4の表面処理液に☆

符号	供 給 源
あ	67.5%硝酸 HNO_3
い	40%ケイフッ化水素酸 H_2SiF_6
う	25%アンモニア水 NH_4OH

【0039】比較例1は金属アセチルアセネートのみを処理液成分とし、金属アセチルアセネートの単独皮膜を形成するようにした比較例である。比較例2は水溶性の無機チタン化合物のみを処理液成分とし、無機チタン化合物の単独皮膜を形成するようにした比較例である。比較例3は水溶性無機チタン化合物と水溶性無機ジルコニウム化合物とから成る処理液組成とし、金属アセチルアセネートを含まないチタンとジルコニウムから構成される無機複合皮膜を形成するようにした比較例である。比較例4は皮膜重量が極めて少ない皮膜を形成するようにした比較例である。

【0040】比較例5

表面処理に、市販のりん酸ジルコニウム系表面処理剤

（登録商標：アロジン4040、日本バーカライジング株式会社製）の2%水溶液を用いた。そして、この液を温度50℃、時間60秒、スプレー法の条件で前記A1合金板に施し、耐食性及び塗膜密着性を評価した。

【0041】比較例6

表面処理に、市販のりん酸クロメート系表面処理剤の水溶液（登録商標：アルクロムK702SL；4%及びアルクロムK702AC；0.3%の混合水溶液、いずれも日本バーカライジング株式会社製）を用いた。そして、この液を温度50℃、時間20秒、スプレー法の条件で前記A1合金板に施し、耐食性及び塗膜密着性を評価した。

【0042】比較例7

表面処理に、市販のクロム酸クロメート系表面処理剤（登録商標：アルクロム713M、日本パーカライジング株式会社製）の7%水溶液を用いた。そして、この液を温度40℃、時間60秒、浸漬法の条件で前記A1合金板、Mg合金板及びZnめっき鋼板に施し、耐食性及び塗膜密着性を評価した。

【0043】比較例8

表面処理に重クロム酸ナトリウムを主成分とするMIL-M-3171C (TYPE III) による処理液を用いた。そして、この液を温度95℃、時間30分、浸漬法の条件で前記Mg合金板に施し、耐食性及び塗膜密着性を評価した。

【0044】比較例9

前記①の脱脂及び②の水洗後、市販のチタン系表面調整剤（登録商標：ブレバレン4040、日本パーカライジング株式会社製）の0.1%水溶液を温度25℃、時間30秒、浸漬法の条件で実施し、その後、常温、30秒、スプレー法の条件で水洗後、表面処理に市販のりん酸亜鉛系表面処理剤の水溶液（登録商標：バルボンドL3020-5%と、添加剤4813-0.5%と、添加剤4856-2%、及び中和剤4055-1%の混合水溶液、いずれも日本パーカライジング株式会社製）を用いた。そして、この液を温度43℃、時間120秒、浸漬法の条件で前記Znめっき鋼板に施し、耐食性及び塗膜密着性を評価した。

【0045】〔評価方法〕

（1）皮膜重量

蛍光X線分析装置あるいは5重量%クロム酸水溶液、90℃、5分浸漬による剥離法を用いて、有機-無機複合皮膜の全体の皮膜重量を測定した。

（2）耐食性

耐食性の評価は、JIS-Z-2371に準拠した塩水噴霧試験を用いた。塩水噴霧試験後の表面処理板の腐食発生状態を目視で評価した。表面処理を施した各供試材に対する塩水噴霧時間及び耐食性の評価基準は、以下の通りである。

噴霧時間

A1合金板…………… 480時間

Mg合金板…………… 24時間

Znメッキ鋼板…… 120時間

評価基準

◎：腐食面積率10%未満

○：腐食面積率10%以上、30%未満

△：腐食面積率30%以上、50%未満

×：腐食面積率50%以上

（3）塗膜密着性

実施例1～5及び比較例1～9の条件で表面処理されたA1合金板、Mg合金板あるいはZnめっき鋼板の表面に、エポキシ樹脂系塗料（関西ペイント株式会社製）を乾燥膜厚10μmになるように塗装し、200℃で10分間の焼付けを行った。次に、この塗装板の中央部にカッターで2mm幅100マスの基盤目を入れ、脱イオン沸騰水中に60分間浸漬した。そして、塗装板を風乾後、セロテープ剥離テストを実施し、この時に剥離しなかった基盤目の残存数で塗膜密着性を評価した。なお、この残存数が多いほど塗膜密着性が優れることを意味し、残存数が98以上であれば実用上十分な性能である。

【0046】評価結果は図1（表5）及び図2（表6）に示す。表5及び表6より、本発明の表面処理液により形成される化成皮膜は従来のクロメート皮膜と同等の耐食性及び塗膜密着性を有し、かつ相当皮膜重量の金属アセチルアセトネートとTi/Zrの共存した有機無機複合皮膜を形成することにより、優れた耐食性を実現できることがわかる。

【0047】

【発明の効果】上記の説明から明らかなように、本発明に係わる表面処理組成物及び表面処理液をアルミニウム含有材料、またはマグネシウム含有材料、または亜鉛めっき材料に適用することにより、優れた耐食性と塗膜密着性を有する化成皮膜を形成させることが可能となった。従って、本発明の表面処理液は実用上極めて有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1～5における表面処理液の組成、条件及び評価試験結果を示す図表（表5）である。

【図2】 比較例1～9における表面処理液の組成、条件及び評価試験結果を示す図表（表6）である。

〔図1〕

表5 実施例1～5における表面処理液の組成、条件及び評価試験結果

実施例	表面処理液の組成 [g/L]					処理条件			供試材	皮膜重量 [mg/m ²]	耐食性 SST	密着性 膜層剥離 試験結果	
	金属 アセチルアセト ネート	Ti化合物	Zr化合物	PH 調整 剤	PH	温度 [℃]	時間 [秒]						
1	e	1.2	A	0.5	-	-	3.0	60	120	Al合金	290	○	100
										Al合金	615	○	99
										Zn合金	190	○	100
2	b c	0.1 1.0	-	7	1.5	3	5.8	35	300	Al合金	400	○	100
										Al合金	1300	○	100
										Zn合金	360	○	99
3	d	20.0	B	10.0	1	1.0	2.7	70	3	Al合金	185	○	100
										Al合金	680	○	98
										Zn合金	190	○	98
4	a	1.0	-	7	3.0	3	4.6	50	90	Al合金	200	○	99
										Al合金	420	○	100
										Zn合金	140	○	98
5	a d	0.5 4.0	A	1.0	7	1.0	3.8	70	60	Al合金	780	○	100
										Al合金	1850	○	98
										Zn合金	1120	○	99

【図2】

表6 比較例1～9における表面処理液の組成、条件及び評価試験結果

比較例	表面処理液の組成 [g/L]							処理条件			供試材	皮膜重量 [mg/m ²]	耐食性 SST	密着性 目録 残存数
	金属 アセチルアセト ネート		Ti化合物		Zr化合物		pH 調整 剤	pH	温度 [℃]	時間 [秒]				
1	a	1.0	-	-	-	-	う	4.6	50	90	Al合金	175	×	98
											Mg合金	350	△	98
											Zn合金	110	×	98
2	-	-	A	5.0	-	-	う	3.0	40	30	Al合金	185	×	96
											Mg合金	240	×	94
											Zn合金	120	×	91
3	-	-	A	1.0	A	1.0	う	3.8	70	60	Al合金	400	△	96
											Mg合金	630	△	95
											Zn合金	190	×	90
4	e	0.005	A	0.005	-	-	う	5.5	20	2	Al合金	1	×	72
											Mg合金	2	×	85
											Zn合金	1	×	79
5	-	-	-	-	-	-	-	-	50	60	Al合金	100	×	100
6	-	-	-	-	-	-	-	-	50	20	Al合金	Cr: 70	○	100
7	-	-	-	-	-	-	-	-	40	60	Al合金	Cr: 170	○	99
											Mg合金	Cr: 50	○	99
											Zn合金	Cr: 70	○	100
8	-	-	-	-	-	-	-	-	95	1800	Mg合金	Cr: 800	○	100
9	-	-	-	-	-	-	-	-	43	120	Zn合金	4000	×	91